

## Списък на всички публикации за участие в конкурсът за професор според списъка 10А[1-45]

Общ брой цитати по избраните публикации: 427<sup>1</sup>; Цитати след 2017 година: 250<sup>2</sup>;

8. Giestas, L.; **Petrov, V.**; Baptista, P. V.; Lima, J. C., *General FRET-based coding for application in multiplexing methods*. Photochemical and Photobiological Sciences **2009**, *8* (8), 1130-1138, DOI:10.1039/b906033b Цитати: 5; IF=2.34, Q2

Резюме: FRET може да се използва като стратегия за определяне на различни едновременно протичащи събития в една и съща проба, но проблемите с "кръстосаните разговори" са ограничение. Тук представяме принос за по-доброто разбиране на "кръстосаните разговори" при FRET експерименти, които включват няколко двойки в една и съща проба. Използвайки олигонуклеотидни сонди, маркирани с флуоресцентни багрила, които могат да бъдат селективно възбудени при определена дължина на вълната, и използвайки целеви олигонуклеотиди, маркирани с флуоресцентно багрило със специфични характеристики, които позволяват само то да излъчва светлина при селективно възбуждане на определена сонда чрез трансфер на енергия (FRET), ние целим да идентифицираме точната хибридизирана двойка сонда-цел. Когато се използват три донора за изследване на наличието на комплементарни мишени, само 20 % от възможните комбинации донор/акцептор дават директни сигнали, лесно идентифицируеми със състава на пробата, докато в останалите случаи силното кръстосано възбуждане не позволява директното идентифициране на състава на пробата. За да разрешим правилно идентичността на пробите, ние разработихме теоретичен модел, който позволява недвусмислено приписване на състава на пробата на даден набор от флуоресцентни сигнали, в присъствието на три донора. © 2009 Кралското дружество по химия и дружествата на собствениците.

11. Cruz, L.; **Petrov, V.**; Teixeira, N.; Mateus, N.; Pina, F.; Freitas, V. D., *Establishment of the chemical equilibria of different types of pyranoanthocyanins in aqueous solutions: Evidence for the formation of aggregation in pyranomalvidin-3-O-coumaroylglucoside-(+)-catechin*. Journal of Physical Chemistry B **2010**, *114* (41), 13232-13240, DOI:10.1021/jp1045673 Цитати: 36; IF=3.18, Q1

Резюме: Химичното равновесие на пираномалвидин-3-глюкозидите, свързани с (+)-катехин, (-)-епикатехин и катехол (и съответните кумароилглюкозидни съединения), е установено с помощта на UV-vis спектроскопия. Спрегнатите двойни връзки между пирановите пръстени С и D осигуряват по-висока електронна делокализация, която предотвратява нуклеофилната атака на водата в позиция 2. Вследствие на това, освен флавилиеви катион (АН<sup>+</sup>), чрез увеличаване на рН бяха идентифицирани основите А, А<sup>-</sup> и А<sup>2-</sup>, а съответните константи на киселинност бяха определени чрез спектрометрия. Образоването на димери при по-висока концентрация е наблюдавано за пираномалвидин-3-О-кумароилглюкозид-(+)-катехин, а съответните данни, обработени чрез екситонния модел, предполагат образоването на димер, при който мономерите образуват агрегати от тип J с диполни моменти в противоположни посоки и завъртени на 174° на разстояние 5,2 Å (от центъра). © 2010 Американско химическо общество.

13. Nave, F.; **Petrov, V.**; Pina, F.; Teixeira, N.; Mateus, N.; De Freitas, V., *Thermodynamic and kinetic properties of a red wine pigment: Catechin-(4,8)-malvidin-3-O-glucoside*. Journal of Physical Chemistry B **2010**, *114* (42), 13487-13496, DOI:10.1021/jp104749f Цитати: 28; IF=3.18, Q1

---

<sup>1</sup> В справката са представени само реферирани в СКОПУС статии. Цитатите са **само** от реферирани списания. В справката за цитатите са дадени само цитати забелязани след придобиване на НД „доцент“ през 2017 г.

<sup>2</sup> За повече детайли вижте представената справка с детайлите за всяка публикация.

Резюме: Синтезиран е катехин-(4,8)-малвидин-3-глюкозид, червен пигментен адукт (при ниско рН), който се съдържа в червеното вино и е резултат от реакцията между малвидин-3-глюкозид и флаван-3-оли по време на стареенето на виното. Термодинамичните и кинетичните константи на мрежата от химични реакции бяха напълно определени чрез "бързо смесване": (i) Директните рН скокове от термично уравновесени разтвори при рН = 1,0 (флавилов катион, АН<sup>+</sup>) показват три кинетични процеса. Първият от тях протича в рамките на времето за смесване на спрени поток и води до образуването на хиноидни основи А и/или А- в зависимост от крайното рН; вторият протича със скоростна константа, равна на 0,075 + 33[Н<sup>+</sup>], и се приписва на реакцията на хидратация, при която образуват псевдооснови (хемикетали), В/В-. Третият процес е много по-бавен, 2 × 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>, и се дължи на цис-транс-изомеризацията, при която се получава малка част от транс-халкони, С<sub>т</sub>/С<sub>т</sub>-. (ii) Обратните скокове на рН от разтвор в термично равновесие, при умерени до неутрални стойности на рН обратно към достатъчно кисела среда ясно разграничават три кинетични процеса: първият протича в рамките на "мъртвото" време и се дължи на протонирането на основите; вторият процес протича със същата скоростна константа на реакцията на хидратация, наблюдавана чрез директните скокове на рН, и се дължи на образуването на флавилов катион от В; последният процес протича със скоростна константа 1. 8 s<sup>-1</sup> и е резултат от образуването на АН<sup>+</sup> от С<sub>т</sub> през интермедиат В, което отразява скоростта на затваряне на пръстена (тавтомеризация). Разделянето на хидратацията от тавтомеризацията при обратен скок на рН е възможно само защото при рН=1 първата реакция е по-бърза от последната. Идентична ситуация е наблюдавана за малвидин-3-глюкозид (енин) за рН 1; © 2010 Американско химическо общество.

14. **Petrov, V.\*; Pina, F.,** *Analytical resolution of the reaction rates of flavylum network by Laplace transform.* Journal of Mathematical Chemistry **2010**, 47 (3), 1005-1026, DOI:10.1007/s10910-009-9621-6 Цитати: 13; IF=1.31, Q2

Резюме: Получено е пълно охарактеризиране на времевата еволюция за всички видове мрежи от химични реакции с флавилиевият катион в кисела до неутрална среда, като са приложен методите на трансформацията на Лаплас, формулите на Виета и общата теорема за частичните дроби. Извършени са анализи на конкретни системи при експерименти с директен рН-скок, обратен рН-скок, "спрян поток" и светлинна фотолиза. Изведените формули обхващат всички възможности за съединенията и формите на флавилиевият катион и антоцианини със или без хиноидна основа и със или без бариера за цис-транс-изомеризацията. Изразите за наблюдаваните скоростни константи при различните видове експерименти са доста сходни. Това позволява създаването на глобална процедура, основана на напасването на един-единствен набор от изрази с набор от данни от различни експерименти. Математическият подход позволява лесно и универсално програмиране. © 2009 Springer Science+Business Media ООД.

17. **Oliveira, J.; Petrov, V.; Parola, A. J.; Pina, F.; Azevedo, J.; Teixeira, N.; Brás, N. F.; Fernandes, P. A.; Mateus, N.; Ramos, M. J.; De Freitas, V.,** *Chemical behavior of methylpyranomalvidin-3-o-glucoside in aqueous solution studied by NMR and UV-visible spectroscopy.* Journal of Physical Chemistry B **2011**, 115 (6), 1538-1545, DOI:10.1021/jp110593c Цитати: 27; IF=3.18, Q1

Резюме: В настоящата работа реакциите на протонен трансфер на пигмента метилпираномалвидин-3-О-глюкозид във вода с различни стойности на рН са изследвани чрез ЯМР и UV-видима спектроскопия. Резултатите показаха четири равновесни форми: метилпираномалвидин-3-О-глюкозиден катион, неутрална хиноидна основа, съответната анионна хиноидна основа и дианионна основа, непротонирана в метиловата група. Според данните от ЯМР изглежда, че за метилпираномалвидин-3-О-глюкозида освен киселинно-основното равновесие между пиранофлавиловия катион и неутралната хиноидна основа се образува нов вид при рD 4,88-6,10. Това се потвърждава от появата на нов набор от сигнали в ЯМР спектъра, които могат да бъдат отнесени към образуването на хемикетал/цис-халконни видове. Двете йонизационни константи (pKa1 и pKa2), получени по двата метода (ЯМР и UV-видим) за метилпираномалвидин-3-О-глюкозид, са в съгласие (pKa1 = 5,17 ± 0,03; pKa2 = 8,85 ± 0,08; и pKa1 = 4,57 ± 0,07; pKa2 = 8,23 ± 0,04, получени съответно чрез ЯМР и UV-видим спектроскопия). Освен това напълно дианионната непротонирана форма (при метиловата група) на метилпираномалвидин-3-О-глюкозида се превръща бавно в нова структура, която показва жълт цвят при основно рН. Въз основа на резултатите, получени чрез LC-MS и ЯМР, е установено, че предложената структура съответства на флавонола сиринджетин-3-глюкозид. © 2011 Американско химическо дружество.

21. **Leydet, Y.; Gavara, R.; Petrov, V.; Diniz, A. M.; Jorge Parola, A.; Lima, J. C.; Pina, F.,** *The effect of self-aggregation on the determination of the kinetic and thermodynamic constants of the network of chemical reactions in 3-glucoside anthocyanins.* Phytochemistry **2012**, 83, 125-135, DOI:10.1016/j.phytochem.2012.06.022 Цитати: 73; IF=3.21, Q2

Резюме: Шестте най-разпространени 3-глюкозидни антоцианини, пеларгонидин-3-глюкозид, пеонидин-3-глюкозид, делфинидин-3-глюкозид, малвидин-3-глюкозид, цианидин-3-глюкозид и петунидин-3-глюкозид, са изследвани много подробно чрез ЯМР, UV-VIS спектроскопия и "спрян поток". За всеки антоцианин бяха изчислени термодинамичните и кинетичните константи на мрежата от химични реакции при различна концентрация на антоцианина, от 6 × 10<sup>-6</sup> M до 8 × 10<sup>-4</sup> M; при увеличаване на концентрацията на антоцианина се наблюдава увеличаване на константата на киселинност на флавилиевия катион за получаване на хиноидна основа и намаляване на константата на хидратация на флавилиевия катион за получаване на хемикетал. Тези ефекти се обясняват със самоагрегацията на флавилиевия катион и хиноидната основа, която е по-силна в последния случай. UV-VIS и 1H ЯМР спектралните вариации, произтичащи от увеличаването на концентрацията на антоцианина, бяха обсъдени от гледна точка на два модела на агрегация: мономер-димер и изодезичен, като последният разглежда образуването на агрегати от по-висок порядък, притежаващи

същата константа на агрегация на димера. Константата на самоагрегация на флавилиевия катион при pH = 1. 0, изчислена и по двата модела, се увеличава с увеличаване на броя на метокси (-OCH<sub>3</sub>) или хидрокси (-OH) заместителите в следния ред: миртилин (2 -OH), енин (2 -OCH<sub>3</sub>), 3-OIG-петунидин (1 -OH, 1 -OCH<sub>3</sub>), куроманин (1 -OH), 3-OIG-петунидин (1 -OCH<sub>3</sub>) и калистефин (няма). Постигнати са доказателства за флавилни агрегати, притежаващи форма между J и H, както и за образуването на агрегати от по-висок ред. © 2012 Elsevier Ltd. Всички права запазени.

24. Pina, F.; Petrov, V.; Laia, C. A. T., *Photochromism of flavylum systems. An overview of a versatile multistate system.* *Dyes and Pigments* **2012**, *92* (2), 877-889, DOI:10.1016/j.dyepig.2011.03.033 Цитати: 44; IF=3.47, Q1

Резюме: Флавилиевият йон е основната структура на антоцианините - важна група естествени багрила, които придават цвета на много цветя и плодове. Докато антоцианините in vitro участват в pH-зависимо равновесие между флавилиев катион (киселинен вид) и хемикетал (като основен основен вид), някои синтетични флавилиевы съединения представят транс-халкона като основен основен вид. В този случай облъчването на транс-халкона води до появата на оцветени продукти - флавилон катион и/или хиноидна основа, чрез цис-халкон и хемикетал. Възползвайки се от сложността на мрежата от химични реакции, е възможно да се проектират фотохромни системи, проявяващи термична обратна реакция, или модели за оптични паметни, когато обратната реакция е невъзможна. Фотохромизмът на флавилия е наблюдаван също така в йонни течности, гелове, мицели и обърнати мицели, което открива възможни приложения. В тази работа е представен преглед на фотохромизма на синтетичните съединения на флавилия, от първите наблюдения на светлинния ефект до последните разработки. © 2011 Elsevier Ltd. Всички права запазени.

25. Calogero, G.; Sinopoli, A.; Citro, I.; Di Marco, G.; Petrov, V.; Diniz, A. M.; Parola, A. J.; Pina, F., *Synthetic analogues of anthocyanins as sensitizers for dye-sensitized solar cells.* *Photochemical and Photobiological Sciences* **2013**, *12* (5), 883-894, DOI:10.1039/c3pp25347c Цитати: 61; IF=2.34, Q2

Резюме: За първи път седем багрила на флавилиевы соли са използвани като сенсбилизатори за чувствителни към багрила слънчеви клетки (DSSC). За тези синтетични багрила са изчислени теоретичните и експерименталните дължини на вълните на максималните поглъщания, енергийните нива HOMO и LUMO, осцилаторните сили и диполните моменти. Изследвано е въвеждането на донорна група в молекулната структура на флавилия. Фотофизичните и фотоелектрохимичните измервания показваха, че някои от тези синтетични аналози на антоцианините са много обещаващи за DSSC приложения. Най-добра производителност е постигната от DSSC, базиран на новото съединение 7-(N,N-диетиламино)-3',4'-дихидроксифлавилий, който дава 2,15 % ефективност на преобразуване на слънчевата енергия в електричество при AM 1. 5 (100 mW/cm<sup>2</sup>) с плътност на тока "на късо" (Jsc) от 12,0 mA/cm<sup>2</sup>, коефициент на запълване от 0,5 и напрежение на отворена верига (Voc) от 0,355 V; неговата ефективност на падащия фототок от 51 % при пика на видимата абсорбционна лента на багрилото е забележителна. Резултатите ни показваха, че заместването на хидроксилната група с диетиламинова единица в позиция 7 на пръстен А на флавилиевия гръбнак разширява л-конюгацията в багрилото и по този начин води до по-високо поглъщане във видимата област и е благоприятно за ефективно инжектиране на електрони от багрилото в проводящата лента на TiO<sub>2</sub>. © 2013 Кралското дружество по химия и дружествата на собствениците.

26. Gavara, R.; Petrov, V.; Quintas, A.; Pina, F., *Circular dichroism of anthocyanidin 3-glucoside self-aggregates.* *Phytochemistry* **2013**, *88*, 92-98, DOI:10.1016/j.phytochem.2012.12.011 Цитати: 10; IF=3.21, Q1

Резюме: Самоасоциационните константи на флавилиевите катиони на шестте най-разпространени антоцианидинови 3-глюкозиди са определени чрез кръгов дихроизъм (CD) и UV-Vis спектроскопия. Заедно с предишните резултати от 1H ЯМР всички измервания са в съответствие с модела мономер-димер. CD-спектрите на антоцианидин 3-глюкозидите бяха подобни на аналозите 3,5-диглюкозиди. Всички димери на антоцианидин-3-глюкозидите проявяват левостранни CD сигнали, като петунидин-3-глюкозидът и миртилинът имат най-интензивни сигнали. Освен това големината на моларната елиптичност, [θ], като цяло е по-висока за 3-глюкозидите, отколкото за 3,5-диглюкозидите. За всичките шест изследвани антоцианини CD абсорбционните спектри на техните димери показват доказателства за разделяне на мономерната абсорбция на по-ниски (J агрегати) и по-високи (H агрегати) енергийни ивици. Ъгълът и разстоянието между диполните моменти на двата мономера, съставляващи димера, бяха получени от по-ниската енергийна абсорбционна ивица. Докато ъгълът беше повече или по-малко подобен във всичките шест димера, разстоянието между диполните моменти на мономерите се различаваше драстично. Интензитетът на CD сигнала показва линейна зависимост с обратния квадрат на разстоянията между диполните моменти. © 2013 Elsevier B.V. Всички права запазени.

27. Moro, A.; Diniz, A. M.; Petrov, V.; Pina, F., *Chemistry of 7,8-dihydroxy-2-(4-dimethylaminostyryl)-1-benzopyrylium. A photochromic system switching from yellow to green.* *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2013**, *263*, 17-23, DOI:10.1016/j.jphotochem.2013.04.007 Цитати: 5; IF=2.85, Q2

Резюме: Въдъхновеното от природата съединение 7,8-дихидрокси-2-(4-диметиламиностирил)-1-бензопирий (стирилфлавилий) е синтезирано чрез вмъкване на двойна връзка между пръстените В и С на флавилиевия катион. Мрежата от химични реакции на новото съединение, зависеща от pH, е подобна на тази на антоцианините и сродните им съединения. Стирилфлавилий е доминиращият вид при много ниски стойности на pH. При умерено кисели стойности на pH съответната хиноидна основа се образува

чрез депротониране на стирилфлавилия в конкуренция с реакцията на хидратация, за да се получи аналогичен на антоцианите хемикетал. Цис-халконът се образува чрез хемикетала (отваряне на пръстен С), а транс-халконът - чрез цис-транс изомеризация на първия. Изчислени са всички скоростни и равновесни константи на тези реакции, което позволява да се характеризира напълно стирилфлавилената мрежа. Въпреки че във вода не може да се наблюдава фотохромизъм в присъствието на мицели от СТАВ, при облъчване на транс-халкона се наблюдава образуване на флавилен катион. Ясно е установено комплексобразуване на хиноидната база с Al<sup>3+</sup>. © 2013 Elsevier B.V. Всички права запазени.

28. **Petrov, V.**; Diniz, A. M.; Cunha-Silva, L.; Parola, A. J.; Pina, F., *Kinetic and thermodynamic study of 2'-hydroxy-8-methoxyflavylium. Reaction network interconverting flavylium cation and flavanone*. RSC Advances **2013**, 3 (27), 10786-10794, DOI:10.1039/c3ra40846a Цитати: 9; IF=3.11, Q1

Резюме: Производните на 2'-хидроксифлавилия и 2'-хидроксифлаванона могат да бъдат преобразувани чрез точна последователност от рН скокове, чрез съответните междинни (моно-) йонизирани транс-халкони. В киселинни и неутрални среди се установява добре познатата мрежа от химични реакции, включващи флавилен катион, хиноидна основа, хемикетал и цис и транс-халкони. В диапазона на рН 8 &lt; рН &lt; 10 халконът (Ct) се депротонира и еволюира до образуването на флаванон (F). При по-високи стойности на рН ди-йонизираният транс-халкон е стабилният вид, образуван от флавоновия катион. При подкиселяване на ди-йонизирания транс-халкон се получава флавилен катион или флаванонът чрез монойонизирания транс-халкон, съответно при рН &lt; 1 и рН ≈ 9. За разлика от халконите, веднъж образуваният флаванон е стабилен дори в киселинни среди. При силно основни условия обаче той води обратно до ди-йонизиран транс-халкон, най-стабилният вид при по-основни стойности на рН, а реакциите, водещи до Ct-, F, Ct2-, Ct-, представляват еднопосочен цикъл за интерконверсия на тези видове. © The Royal Society of Chemistry 2013.

29. **Petrov, V.**; Gavara, R.; Dangles, O.; Al Bittar, S.; Mora-Soumille, N.; Pina, F., *A flash photolysis and stopped-flow spectroscopy study of 3',4'-dihydroxy-7-O-β-d-glucopyranosyloxyflavylium chloride, an anthocyanin analogue exhibiting efficient photochromic properties*. Photochemical and Photobiological Sciences **2013**, 12 (3), 576-581, DOI:10.1039/c2pp25329a Цитати: 5; IF=2.34, Q2

Резюме: Пълното определяне на всички скоростни и равновесни константи на мрежата от обратими химични реакции, включващи аналога на антоцианина, 3',4'-дихидрокси-7-O-β-d-глюкопиранозилоксифлавилов хлорид, е постигнато чрез UV-видима спектроскопия, светлинна фотолиза и рН скокове, наблюдавани чрез "спрян" поток. Беше получена диаграма на енергийните нива, съдържаща всички данни. Докладва се подробна процедура, илюстрираща всички изчисления. © 2013 Кралското дружество по химия и дружествата на собствениците.

30. **Petrov, V.**; Stanimirov, S.; Petrov, I. K.; Fernandes, A.; De Freitas, V.; Pina, F., *Emptying the β-cyclodextrin cavity by light: Photochemical removal of the trans -chalcone of 4',7-dihydroxyflavylium*. Journal of Physical Chemistry A **2013**, 117 (41), 10692-10701, DOI:10.1021/jp4060582 Цитати: 24, IF=2.85, Q1

Резюме: Взаимодействието между всички съединения от мрежата на химични реакции на съединението 4',7-дихидроксифлавилий и β-циклодекстрин е изследвано чрез рН скокове, UV-виолетова абсорбция, светлинна фотолиза, "спрян" поток и ЯМР. Транс-халконът е мрежовият вид, който проявява най-силно взаимодействие с домакина. В умерено кисела среда 95 % от транс-халкона, 2,5 × 10<sup>-5</sup> M, в присъствието на β-циклодекстрин, 9 × 10<sup>-3</sup> M, се очаква да запълни кухината на домакина (асоциативна константа 2,2 × 10<sup>3</sup> M<sup>-1</sup>). За разлика от това, флавилен катион не взаимодейства (асоциативна константа ≈ 0). Облъчването на транс-халкона в присъствието на β-циклодекстрин (9 mM) води до появата на флавилен катион. По този начин светлината е способна да премахне транс-халкона от β-циклодекстрина, оставяйки кухината празна. Системата е обратима и транс-халконът се връща в първоначалното си състояние при изключване на светлината поради благоприятното термодинамично превръщане на флавилен катион в транс-халкон в присъствието на β-циклодекстрин. © 2013 Американско химическо общество.

31. Pina, F.; **Petrov, V.**; Laia, C. A. T., *Photochromism of flavylium systems. An overview of a versatile multistate system (Dyes and Pigments (2012) 92:2 (877-889))*. Dyes and Pigments **2013**, 99 (1), 256, DOI:10.1016/j.dyepig.2013.06.005 Цитати: 0; IF=3.47, Q1

32. Sousa, A.; **Petrov, V.**; Araújo, P.; Mateus, N.; Pina, F.; De Freitas, V., *Thermodynamics, kinetics, and photochromism of oaklins: A recent family of deoxyanthocyanidins*. Journal of Physical Chemistry B **2013**, 117 (6), 1901-1910, DOI:10.1021/jp3110216 Цитати: 10; IF=3.18, Q1

Резюме: Синтезирани са два оаклина гуаяцилкатехинпирилий (GCP) и сирингилкатехинпирилий (SCP) и моделно съединение дезоксипеонидин (DOP) и са изчислени скоростта и равновесните константи на съответната мрежа от химични реакции, зависещи от рН. За разлика от антоцианините, трите съединения притежават ниска бариера за цис-транс-изомеризация и следователно скоростта на образуване на транс-халкон следва камбановидна крива като функция на рН. Трите съединения проявяват фотохромизъм, при

облъчване на транс-халкона, който в зависимост от рН води до цветните видове флавилиев катион и хиноидна основа. Светлинната фотолиза заедно с рН скокове, наблюдавани чрез UV-виолетова абсорбция и "спрян" поток, е много полезен инструмент за определяне на скоростта и равновесните константи на мрежата от химични реакции, следвани от тези молекули. Оаклините, които се образуват във виното, отлежало в дълбоки бъчи, притежават физико-химични свойства, по-скоро подобни на по-простите дезоксиантоцианидини, отколкото на антоцианините, и могат да играят съществена роля в промените в цвета, наблюдавани при стареенето на виното. Като се има предвид по-високата им стабилност, те могат да се разглеждат като потенциални оцветители за храни. © 2013 Американско химическо общество.

33. Cabrita, L.; Petrov, V.; Pina, F., *On the thermal degradation of anthocyanidins: Cyanidin*. RSC Advances **2014**, 4 (36), 18939-18944, DOI:10.1039/c3ra47809b Цитати: 23; IF=3.11, Q1

Резюме: Цианидинът е изследван чрез директни скокове на рН (от уравниесени разтвори с много ниски стойности на рН към по-високи стойности на рН) и обратни скокове на рН (от уравниесени или неуравниесени разтвори с по-високи стойности на рН към много ниски). Кинетичните етапи на директните и обратните рН скокове са проследени чрез "спрян" поток, абсорбционна спектроскопия и HPLC в различни времеви интервали. Зависимата от рН скоростна константа на по-бавния кинетичен процес за достигане на равновесие следва камбановидна крива, както е описано за много синтетични флавилови съединения. За разлика от антоцианините беше доказано, че в системата няма обратимост, зависеща от рН, тъй като халконът претърпява необратим процес на разграждане. Беше изведен математически израз за описание на поведението във формата на камбана. Тези резултати допринасят за обяснението защо в растенията гликозилирането е от решаващо значение за стабилизирането на антоцианините. © 2014 Партньорските организации.

34. Basilio, N.; Petrov, V.; Pina, F., *Host-Guest Complexes of Flavylium Cations and Cucurbit[7]uril: The Influence of Flavylium Substituents on the Structure and Stability of the Complex*. ChemPlusChem **2015**, 80 (12), 1779-1785, DOI:10.1002/cplu.201500304 Цитати: 19; IF=3.24, Q1

Резюме: Комплексите "домакин-гост", образувани от шест различно заместени флавилиев катиони и кукурбит[7]урил (CB7), са охарактеризирани чрез UV/Vis абсорбция, флуоресцентна емисия и <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопия. Беше установено, че всички флавилиев катиони образуват 1:1 включващи комплекси с асоциативни константи, които зависят от естеството и позицията на заместителите. Резултатите показват, че CB7 проявява по-голям афинитет към по-хидрофобните съединения на флавилия и към тези, носещи аминозаместители. За изясняване на структурата на комплексите е използвана <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопия. Докато при 7-хидроксифлавилия и 4-метил-7-хидроксифлавилия фенилната група (пръстен В) е включена в кухнята на носителя, оставяйки бензопирилиевата група (пръстени А и В) извън нея, при 4',7-дихидроксифлавилия и 3',4',7-трихидроксифлавилия макроцикълът се движи между пръстени А и В. За съединенията с аминозаместители е установено, че CB7 се привлича към тези групи, независимо от позицията им в пръстен А или В. Освен това е наблюдавано, че диметиламиногрупата има склонност да се позиционира в близост до карбонилдекоративния портал, докато диетиламиномотивът предпочита хидрофобната кухня на CB7. © 2015 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

35. Petrov, V.; Slavcheva, S.; Stanimirov, S.; Pina, F., *Origin of the metastable stability in flavylium multistate systems*. Journal of Physical Chemistry A **2015**, 119 (12), 2908-2918, DOI:10.1021/acs.jpca.5b01473 Цитати: 10; IF=2.85, Q1

Резюме: Изследвани са метастабилните състояния в мрежата от химични реакции, включващи съединения на флавилий, както и ролята, която те могат да играят в моделите за оптични памет и способностите им да бъдат записвани, четени и изтривани. Необходимо изискване за постигане на метастабилни състояния в системите с флавилий е наличието на висока бариера за цис-транс изомеризация, както е при 4'-хидроксифлавилия, описан в настоящата статия. В една оптична памет метастабилното състояние може да бъде сигналът, който да бъде задействан при запис. В този случай самоизтриването се предотвратява от метастабилното състояние. Обратно, метастабилното състояние може да бъде началното състояние и да предотвратява автоерозията и нежеланата стъпка на запис. Съединението 4'-хидроксифлавилий предлага възможност за постигане и на двете ситуации, в зависимост от последователността на рН стимулите преди поглъщането на светлината. В тази работа беше изчислено рН-зависимото разпределение на флавилиевите видове на мрежата в присъствието на β-циклодекстрин. Наблюдава се подобряване на ефективността на фотохромната система в присъствието на β-циклодекстрин. © 2015 Американско химическо общество.

37. Basilio, N.; Petrov, V.\*; Pina, F., *Host-Guest Complexes of Flavylium Cations and Cucurbit[7]uril: The Influence of Flavylium Substituents on the Structure and Stability of the Complex (ChemPlusChem, (2015), 80, (1779-1785), 10.1002/cplu.201500304)*. ChemPlusChem **2016**, 81 (11), 1136, DOI:10.1002/cplu.201600486 Цитати: 19; IF=3.24, Q1

Резюме: В таблица 1 на оригиналната статия константите на асоцииране за съединенията 4'-МАНФ и 4'-ЕАНФ, екстраполирани за рН=1, не са верни. Правилните стойности са съответно  $8 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$  и  $5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$  за 4'-МАНФ и 4'-ЕАНФ, а не  $8 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$  и  $5 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ , както е съобщено първоначално. Коригираната таблица е показана по-долу. Обсъждането и заключенията се основават на правилните стойности и следователно тази грешка не оказва влияние върху тях. Извиняваме се на всички читатели за неудобствата, които тази грешка може да е причинила. (Представена таблица). © 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Вайнхайм.

38. Gutzov, S.; Danchova, N.; Kirilova, R.; **Petrov, V.**; Yordanova, S., *Preparation and luminescence of silica aerogel composites containing an europium (III) phenanthroline nitrate complex*. Journal of Luminescence **2017**, *183*, 108-112, DOI:10.1016/j.jlumin.2016.11.029 Цитати: 13; IF=3.59, Q2

Резюме: Демонстрирана е проста двустепенна процедура за функционализиране на хидрофобни микрогранули от силициев аерогел с йони на европий и/или 1,10 - фенантролин. Процедурата за активиране се основава на наkisване на аерогелите в разтвор на европиев нитрат, последвано от функционализиране с 1,10 - фенантролин. Функционализираните материали показват силна червена или синя емисия при ултравиолетово възбуждане, идваща от образуването на  $[\text{Eu}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$  или  $\text{Si}(\text{IV})$ - 1,10 - фенантролинови комплекси в порестата система на аерогелите. Най-вероятната симетрия на мястото на европиевия катион е  $C_{2v}$ , потвърдена чрез анализ на луминесцентните спектри. За описание на оптичните свойства на хибридните композити са използвани спектри на дифузно отражение при стайна температура и спектри на възбуждане/луминесценция. Спектрите на възбуждане доказват ефективен пренос на енергия между 1,10 - фенантролин и  $\text{Eu}^{3+}$  йон. © 2016

39. Kalchevski, D. A.; **Petrov, V.**; Tadjer, A.; Nenov, A., *Impacts of hydroxylation on the photophysics of chalcones: Insights into the relation between the chemical composition and the electronic structure*. Physical Chemistry Chemical Physics **2018**, *20* (13), 8924-8934, DOI:10.1039/c8cp00602d Цитати: 4; IF=4.04, Q1

Резюме: Представено е комбинирано теоретично/експериментално изследване на фотореактивността на два халкона, 2,4,4'-трихидроксиалкон и 2,4'-дихидроксиалкон, на ниво мултиконфигурационна вълнова функция на теорията (CASSCF//CASPT2) във вакуум и в имплицитен разтворител (вода, третирана като поляризуем континуум) и чрез абсорбционна спектроскопия. Фоточувствителността на флавиевите соли се изразява в способността на тяхната халконова форма да претърпява цис-транс изомеризация, която е намерила приложение в логическите мрежи. Въпреки значителното количество експериментални данни, които документират зависимостта на изомеризацията от разтворителя, pH и температурата, познанията за това как халконите преработват енергията при различни условия на молекулно ниво са все още оскъдни. В 2,4,4'-трихидроксиалкона ние хвърляме светлина върху сложния механизъм на деактивиране на възбуденото състояние във вакуум, включващ свръхбързо разпадане през конични пресечни точки, образуване на усукани вътрешномолекулни съединения с пренос на заряд, вътрешномолекулен пренос на протони и междусистемни пресичания. Освен това ние рационализираме наблюдаваните несъответствия в абсорбционните спектри на 2,4,4'-трихидроксиалкона и 2,4'-дихидроксиалкона, като по този начин установяваме връзка между модела на функционализацията и наблюдаваните спектрални свойства. © 2018 Дружествата на собствениците.

40. Slavcheva, S.; Mendoza, J.; Stanimirov, S.; Petkov, I.; Basilio, N.; Pina, F.; **Petrov, V.\***, *On the multistate of 2'-hydroxyflavylium-flavanone system. Illustrating the concept of a timer with reset at the molecular level*. Dyes and Pigments **2018**, *158*, 465-473, DOI:10.1016/j.dyepig.2018.05.066 Цитати: 3; IF=3.68, Q1

Резюме: Съединенията, включващи 2'-хидроксифлавилини производни, имат специфично поведение, дължащо се на образуването в умерено основни разтвори на флаванон от моноионизиран транс-халкон. Твърдо установената теория за обяснение на термодинамиката и кинетиката на тези съединения производни на флавилий в кисела среда беше разширена до основна среда. Ключовата експериментална процедура за провеждане на това изследване е поредица от обратни скокове на pH от всички pH диапазони до крайно pH, достатъчно кисело, за получаване на флавилиев катион като доминантен вид. Обратните pH скокове могат да бъдат извършени от равновесие и псевдоравновесие. Подкиселяването на флаванона до  $\text{pH} = 1$  не води до връщане на флавилиевия катион. За разлика от това, ди-йонизираният вид транс-халкон се получава в много бърз процес от флаванона при  $\text{pH} > 12$ . Цикълът, състоящ се от поредица от скокове в pH, илюстрира концепцията за таймер на молекулярно ниво с възможност за нулиране. © 2018 Elsevier Ltd.

41. Pereva, S.; Sarafska, T.; **Petrov, V.**; Spassova, M.; Bogdanova, S.; Spassov, T., *Ibuprofen/ $\beta$ -CD complexation by controlled annealing of their mechanical mixture*. Bulgarian Chemical Communications **2019**, *51* (3), 326-331, DOI:10.34049/bcc.51.3.4907 Цитати: 1; IF=0.35, Q4

Резюме: Комплекс ибупрофен/ $\beta$ -циклодекстрин е образуван чрез прилагане на модифициран метод на топене, който се състои в топене само на лекарството в механичната смес от ибупрофен и  $\beta$ -циклодекстрин. Включването на ибупрофен в  $\beta$ -CD е изследвано чрез диференциална сканираща калориметрия след първоначалното освобождаване на водните молекули от кухината на CD и е доказано чрез рентгенова дифракция и FTIR анализ. © 2019 Българска академия на науките, Съюз на химиците в България

42. **Petrov, V.**; Danchova, N.; Gutzov, S., *Temperature dependent optical spectroscopy: A study of holmium diphenanthroline nitrate in DMF*. Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **2020**, *227*, DOI:10.1016/j.saa.2019.117527 Цитати: 3; IF=3.96, Q2

Резюме: Представено е подробно спектроскопско изследване на оптичните свойства на комплекса  $\text{Ho}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$ . Веществото е охарактеризирано чрез UV/Vis спектроскопия, инфрачервена спектроскопия, химичен анализ и рентгенова дифракция. Обсъдени са

температурно зависимите абсорбционни спектри на  $\text{Ho}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$  в DMF. Наблюдава се хиперхромичен ефект при повишени температури на електрическия диполен абсорбционен преход 518→5G6 при 452 nm и се предлага количествено обяснение в рамките на теорията на  $\text{coth}(x)$  за разширяване на абсорбционните линии. Обсъжда се и топлинната депопулация на електронното ниво 518. © 2019 Elsevier B.V.

43. Basilio, N.; Parola, A. J.; Sousa, D.; **Petrov, V.\***; Cruz, L.; De Freitas, V.; Pina, F., *Achieving Complexity at the Bottom: Molecular Metamorphosis Generated by Anthocyanins and Related Compounds*. ACS Omega **2021**, 6 (45), 30172-30188, DOI:10.1021/acsomega.1c04456 Цитати: 1; IF=3.51, Q1

Резюме: Описана е концепцията за молекулярна метаморфоза. Една молекула (флавилов катион) генерира поредица от други различни молекули чрез външни стимули. Обратимостта на системата позволява флавиловия катион да бъде възстановен чрез други външни стимули, завършвайки един цикъл. За разлика от супрамолекулярната химия, молекулярната метаморфоза не е подход отдолу-нагоре. Всички събития се случват на дъното. Обобщени са процедурите за характеризирани на кинетиката и термодинамиката на циклите. Те се основават на директни рН скокове (добавяне на основа към флавилов катион) и обратни рН скокове (добавяне на киселина към уравновесени разтвори при по-високи стойности на рН). "Спирането" на потока е незаменим инструмент за характеризирани на тези системи. Описани са следните метаморфни цикли, за да се илюстрира концепцията: (i) въвеждане на флаванона в метаморфната система и илюстриране на концепцията за таймер на молекулно ниво; (ii) отговор на метаморфозата на базата на флавилов катион на светлинни входове и молекулярната система "запис-заклучване-четене-отключване-ераза"; (iii) еднопосочен цикъл на директни и обратни рН скокове; (iv) интерконверсия на флавиловия катион с 2,2'-спиробис[хромен] производни; (v) пренареждане на заместителите на 6,8 А-пръстена. © 2021 Авторите. Публикувано от Американското химическо общество.

44. Pereva, S.; Sarafska, T.; **Petrov, V.**; Angelova, S.; Spassov, T., *Inclusion complexes of (S)-naproxen and native cyclodextrins: Supramolecular structure and stability*. Journal of Molecular Structure **2021**, 1235, DOI:10.1016/j.molstruc.2021.130218 Цитати: 1; IF=3.20, Q3

Резюме: Комплекси на включване на циклодекстрини/напроксен са образувани чрез модифицирана техника на топковото смилане и са сравнени с тези, получени чрез фармацевтично одобрения метод на стриване. Включването е доказано чрез FT-IR и ЯМР спектроскопия. Както за  $\beta$ -, така и за  $\gamma$ -CD е установено, че включването на напроксен е бързо и ефективно. Непряко допълнително доказателство за образуването на комплекс е получено чрез DSC, метод, който също така предлага количествена оценка на степента на комплексобразуване, която е почти пълна (99 %) за  $\gamma$ -CD и малко по-ниска за  $\beta$ -CD. Подходите на молекулярното моделиране дават представа за структурата на комплексите CD/напроксен на молекулно ниво и представляват идеален избор за подробно разбиране на основните движещи сили за образуването на комплексите CD. Изчислените термодинамични параметри показват спонтанно образуване на комплексите  $\beta$ -CD/напроксен и  $\gamma$ -CD/напроксен. Установено е, че стабилността на комплексите гост-домакин зависи съществено от ориентацията на входящата молекула гост (от начина ѝ на свързване в кухината на CD). Както от експерименталните, така и от теоретичните изследвания може да се заключи, че молекулата на напроксен навлиза в кухината на CD с карбоксилната си група ( $\text{COO}^-$ ), ориентирана към по-тесния ръб на CD, и участва във водородната връзка с неговите ОН-групи. © 2021 Elsevier B.V.

45. Petrov, K.; Avdeev, G.; **Petrov, V.\***, *Revision of the crystal structure and cation distribution of  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  ( $0 < y \leq 1.0$ ) spinels*. Solid State Sciences **2022**, 123, DOI:10.1016/j.solidstatedciences.2021.106781 Цитати: 0; IF=3.06, Q3

Резюме: От набор от публикувани данни за прахова рентгенова и неутронна дифракция са извлечени зависимостите на наблюдаваните параметри на единичната клетка  $a_{\text{obs}}$ , кислородния параметър  $u_{\text{obs}}$ , тетраедричните  $L(A)_{\text{obs}}$  и октаедричните  $L(B)_{\text{obs}}$  връзки в шпинели  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) от съдържанието на Ti y. Наблюдаваните параметри са сравнени с теоретичните им аналози  $a_{\text{calc}}$ ,  $u_{\text{calc}}$ ,  $L(A)_{\text{calc}}$  и  $L(B)_{\text{calc}}$ , предсказани чрез две катионни разпределения:  $(\text{Li}_{1-t} + \text{Ti}_t + 4)[\text{Li} + \text{Mn} + 3\text{Ti}_{1-t} + 4]\text{O}_4$  - модел (I), и  $(\text{Li}_{1-t} + \text{Mn}_{m+2})[\text{Li}_m + \text{Mn}_{1-2m} + 3\text{Mn}_{1-y} + m + 4\text{Ti}_y + 4]\text{O}_4$  - модел (II), предложени по-рано. Съществените несъответствия между наблюдаваните и изчислените данни разкриват несъответствието на модел (I). Напротив, параметрите на кислорода и дължините на връзките, предсказани от модел (II), са в добро съответствие с наблюдаваните данни. Публикуваните резултати от магнитни и спектроскопски (XPS, XANES, EELS) изследвания на  $\text{LiMnTiO}_4$  ( $y = 1.0$ ) бяха критично преразгледани. Установено е, че методите са приложени правилно, но интерпретацията на получените експериментални резултати е систематично изкривена в полза на модел (I). © 2021 Elsevier Masson SAS